

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 101 61 156 A 1

21 Aktenzeichen: 101 61 156.0
22 Anmeldetag: 12. 12. 2001
43 Offenlegungstag: 18. 6. 2003

51 Int. Cl. 7:
C 08 G 18/22
C 08 G 18/76
C 08 G 18/48
C 09 D 5/02
C 09 D 175/08
C 09 J 175/08

DE 101 61 156 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Bruchmann, Bernd, Dr., 67251 Freinsheim, DE;
Häberle, Karl, Dr., 67346 Speyer, DE; Hörner, Klaus
Dieter, Dr., 68165 Mannheim, DE; Treiber, Reinhard,
69181 Leimen, DE; Renz, Thomas, 67112
Mutterstadt, DE; Seyffer, Hermann, Dr., 69123
Heidelberg, DE; Meyer, Bärbel, 02991 Lautz, DE;
Wolf, Lothar, 02991 Leipziger-Tor, DE; Knochel,
Paul, Prof. Dr., 81475 München, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Wässrige Polyurethan-Dispersionen, erhältlich mit Hilfe von Cäsiumsalzen
- 51 Wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan, aufgebaut aus
- a) Diisocyanaten,
 - b) Diolen, von denen
 - b₁) 10 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
 - b₂) 0 bis 90 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
 - c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
 - d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkalische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
 - e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt,
- erhältlich durch Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) in Anwesenheit eines Cäsiumsalzes.

DE 101 61 156 A 1

- a) Diisocyanaten,
- b) Diolen, von denen
b₁) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
b₂) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
- d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt,

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Beschichtung, Verkleben und Imprägnierung von Gegenständen aus unterschiedlichen Materialien mit diesen Dispersionen, die mit diesen Dispersionen beschichteten, verklebten und imprägnierten Gegenstände, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen als hydrolysefeste Beschichtungsmaterialien.

gem bekannt (EP-A 595149).
[0004] Bei der Herstellung wässriger Polyurethan-Dispersionen (nachfolgend auch PUR-Dispersionen genannt) wird die Additionsreaktion, d. h. die Umsetzung der einzelnen Monomere untereinander, häufig unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt. Hierbei haben sich insbesondere organische Verbindungen des Zinns wie zum Beispiel Dibutylzinnildilaurat gut bewährt (DE-A 199 59 653). Es ist jedoch bekannt, dass derartige organische Verbindungen des Zinns u. a. eine hohe Toxizität aufweisen und sich wegen ihrer schlechten Abbaubarkeit in unerwünschter Weise in der Umwelt anreichern. Die üblicherweise verwendeten Diorganylverbindungen des Zinns sind zwar weniger gefährlich als die sogenannten Triorganylverbindungen des Zinns, jedoch enthalten käufliche Präparate von Diorganylverbindungen des Zinns aufgrund der speziellen Herstellung stets auch gewisse Anteile an Triorganylverbindungen des Zinns.

5 Weiterhin ist aus der älteren Anmeldung DE-
A 101 33 789 bekannt, Polyurethan-Dispersionen in der
Weise herzustellen, dass man die Additionsreaktion auch
ohne Mitverwendung eines Katalysators durchführt. Hierbei
müssen jedoch u. a. längere Reaktionszeiten sowie gegebenenfalls höhere Temperaturen in Kauf genommen werden.
Die vorliegende Erfindung lag daher die Aufgabe

ten Verzweigungen der Polyurethankette führen wurde.
[0008] Demgemäß wurden die eingangs definierten wäßrigen Dispersionen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung gefunden. Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Verklebungen und Imprägnierungen entwickelt. Weiterhin erstreckt sich die vorliegende Erfindung auch auf die so beschichteten, verklebten und beschichteten Gegenstände und deren Verwendung als hydrolysefeste Beschichtung.

[0010] Insbesondere zu nennen sind als Monomere (a) Diisocyanate $X(NCO)_2$, wobei X für einen aliphatischen Kohlenstoffatomen, ei-

[0011] Derartige Diisocyanate sind im Handel erhältlich.

[0011] Derartige Diisocyanate sind insbesondere

[0012] Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die

[0013] der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocya-

Mischungen der jeweiligen Strukturformeln von
55 Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und 2,6-Diisocyanatotoluol oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan von Bedeu-
tung, insbesondere ist die Mischung aus 80 mol-% 2,4-Di-
isocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol ge-
eignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen
60 Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diiso-
cyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Iso-
cyanaten wie Hexamethylendiisocyanat oder IPDI beson-
ders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis
der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4
65 beträgt.

65 beträgt. Zum Aufbau der Polyurethane kann man als Verbindungen außer den vorgenannten auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere ver-

kappte Isocyanatgruppen, z. B. Uretdiongruppen tragen.

[0014] Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Diöle (b) vornehmlich höhermolekulare Diöle (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben. [0015] Bei den Diölen (b1) handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyole, die z. B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonensäuren können auch die entsprechenden Polycarbonensäureanhydride oder entsprechende Polycarbonensäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonensäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korkensäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.

[0016] Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methylpropan-1,3-diol, Methylpentandiol, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

[0017] Ferner kommen auch Polycarbonat-Diöle, wie sie z. B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuß von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

[0018] Geeignet sind auch Polyesterdiöle auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ ableiten, wobei x eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methyleneinheit auch durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z. B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiöle oder Polyetherdiöle können als Starter zur Herstellung der Lactonpolymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden

Hydroxycarbonensäuren, eingesetzt werden.

[0019] Daneben kommen als Monomere (b1) Polyetherdiöle in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 1,2-Bis(4-hydroxydiphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500. Daneben können auch Mischungen aus Polyesterdiölen und Polyetherdiölen als Monomere (b1) eingesetzt werden.

[0020] Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyolefine, bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z. B. α - ω -Dihydroxypolybutadien, α - ω -Dihydroxypolyacrylester als Monomere (c1). Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-A 0622378 bekannt. Weitere geeignete Polyole sind Polycetale, Polysiloxane und Alkydharze.

[0021] Die Polyole können auch als Gemische im Verhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 9 eingesetzt werden.

[0022] Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane lassen sich erhöhen, wenn als Diöle (b) neben den Diölen (b1) noch niedermolekulare Diöle (b2) mit einem Molekulargewicht von etwa 60 bis 500, vorzugsweise von 62 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.

[0023] Als Monomere (b2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiol eingesetzt, wobei Diöle mit 2 bis 12 C-Atomen, unverzweigte Diöle mit 2 bis 12 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol und Neopentylglykol bevorzugt werden.

[0024] Bevorzugt beträgt der Anteil der Diöle (b1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diöle (b) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Monomere (b2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diöle (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diöle (b1) zu den Monomeren (b2) 0,1 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 0,2 : 1 bis 2 : 1.

[0025] Um die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane zu erreichen, sind die Polyurethane neben den Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (d) aus von den Komponenten (a), (b) und (d) verschiedenen Monomeren (c), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe oder eine Gruppe, die wenigstens eine hydrophile Gruppe überführen läßt, tragen, auf sich in eine hydrophile Gruppe überführen läßt, aufgebaut. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer als die funktionellen Gruppen der Monomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen.

[0026] Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e), 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis 300 mmol/kg beträgt.

[0027] Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um (potentiell) ionische hydrophile Gruppen handeln.

[0028] Als nichtionische hydrophile Gruppen kommen insbesondere Polyethylenglycolether aus vorzugsweise 5

5

bis 100, bevorzugt 10 bis 80 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten, in Betracht. Der Gehalt an Polyethylenoxid-Einheiten beträgt im allgemeinen 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e).

[0029] Bevorzugte Monomere mit nichtionischen hydrophilen Gruppen sind Polyethylenoxiddiole, Polyethylenphilen Gruppen sind Polyethylenoxiddiole, Polyethylenoxidmonoole sowie die Reaktionsprodukte aus einem Polyethylenglykol und einem Diisocyanat, die eine endständig veretherten Polyethylenglykolrest tragen. Derartige Diisocyanate sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in den Patentschriften US-A 3 905 929 und US-A 3 920 598 angegeben.

[0030] Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphatgruppe in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze sowie kationische Gruppen wie Ammoniumgruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen.

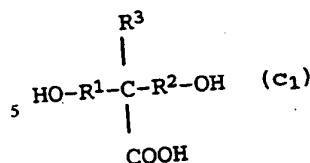
[0031] Potentiell ionische hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch einfache Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternisierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also z. B. Carbonsäuregruppen oder tertiäre Aminogruppen.

[0032] (Potentiell) ionische Monomere (c) sind z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 311-313 und beispielsweise in der DE-A 14 95 745 ausführlich beschrieben.

[0033] Als (potentiell) kationische Monomere (c) sind vor allem Monomere mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, beispielsweise: Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N'-Bis(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(aminoalkyl)-amine, N,N'-Dihydroxyalkyl-dialkylamine, Bis(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandiyl-Einheiten dieser tertiären Amine unabhängig voneinander aus 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Weiterhin kommen tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit vorzugsweise zwei endständige Hydroxylgruppen, wie sie z. B. durch Alkoxylierung von zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffatome aufweisende Amine, z. B. Methylamin, Anilin oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher Weise zugänglich sind, in Betracht. Derartige Polyether weisen im allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 g/mol liegendes Molekulargewicht auf.

[0034] Diese tertiären Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren oder starken organischen Säuren oder durch Umsetzung mit geeigneten Quaternisierungsmitteln wie C₁- bis C₆-Alkylhalogeniden oder Benzylhalogeniden, z. B. Bromiden oder Chloriden, in die Ammoniumsalze überführt.

[0035] Als Monomere mit (potentiell) anionischen Gruppen kommen üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren und Sulfonsäuren in Betracht, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe tragen. Bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US-A 3 412 054 beschrieben sind. Insbesondere sind Verbindungen der allgemeinen Formel (c₁)



in welcher R¹ und R² für eine C₁- bis C₄-Alkandiyl-Einheit und R³ für eine C₁- bis C₄-Alkyl-Einheit steht und vor allem Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt.

[0036] Weiterhin eignen sich entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure.

[0037] Ansonsten geeignet sind Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht über 500 bis 10000 g/mol mit mindestens 2 Carboxylatgruppen, die aus der DE-A 39 11 827 bekannt sind. Sie sind durch Umsetzung von Dihydroxylverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetra-

den wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetra- carbonsäuredianhydrid im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich. Als Dihydroxylverbindungen sind insbesondere die als Kettenverlängerer aufgeführten Monomere (b₂) sowie die Diole (b₁) geeignet.

[0038] Als Monomere (c) mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kommen Aminocarbonsäuren wie Lysin, β-Alanin oder die in der DE-A 20 34 479 genannten Addukte von aliphatischen diprimären Diaminen an α,β-ungesättigte Carbon- oder Sulfonsäuren in Betracht.

[0039] Solche Verbindungen gehorchen beispielsweise der Formel (c₂)



in der

- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für eine C₁- bis C₆-Alkandiyl-Einheit, bevorzugt Ethylen und X für COOH oder SO₃H stehen.

[0040] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (c₂) sind die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure sowie die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure bzw. die entsprechenden Alkalisalze, wobei Na als Gegenion besonders bevorzugt ist.

[0041] Weiterhin bevorzugt sind die Addukte der oben genannten aliphatischen diprimären Diamine an 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wie sie z. B. in der Patentschrift 19 54 090 beschrieben sind.

[0042] Sofern Monomere mit potentiell ionischen Gruppen eingesetzt werden, kann deren Überführung in die ionische Form vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen, da sich die ionischen Monomeren in der Reaktionsmischung häufig nur schwer lösen. Besonders bevorzugt liegen die Sulfonat- oder Carboxylatgruppen in Form ihrer Salze mit einem Alkaliion oder einem Ammoniumion als Gegenion vor.

[0043] Die Monomere (d), die von den Monomeren (a) bis (c) verschieden sind und welche gegebenenfalls auch Bestandteile des Polyurethans sind, dienen im allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung. Es sind im allgemeinen mehr als zweiwertige nichtphenolische Alkohole, Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder mehreren alkoholischen Hydroxylgruppen eine oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen.

[0044] Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernet-

[0045] Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxyl-Gruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z. B. Monoethanolamin.

[0047] Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei Aminogruppen, ausgewählt aus der Gruppe der primären und sekundären Aminogruppen, enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylathanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan.

[0049] Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophor-DI und Diethylenetriamin (DETA).

[0051] Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z. B. Trimethylolpropan, Glycerin oder Zucker.

Isocyanurat oder das Biuret, das gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und monoprimary und -sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tra-

10 [0054] Überzüge mit einem besonders guten Eigen-
schaftsprofil erhält man vor allem dann, wenn als Mono-
mere (a) im wesentlichen nur aliphatische Diisocyanate, cy-
cloaliphatische Diisocyanate oder TMXDI und als Mono-
15 mer (b1) im wesentlichen nur Polyesterdiöle, aufgebaut aus
den genannten aliphatischen Diolen und Disäuren, einge-
setzt werden.

25 [0056] Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie dem arithmetischen Mittel der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann.

B) der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

reagieren können. [0059] Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (e) zur Herstellung des im den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen vorliegenden Polyurethans kann bei Reaktions- 50 temperaturen von 10 bis 150°C bevorzugt 70 bis 150°C un-

60 [0061] Die Polyaddition der Monomere a), b), c) sowie
gegebenenfalls d) und e) zur Herstellung der erfindungsge-
mäßigen PUR-Dispersion erfolgt in Anwesenheit eines Cäsiumsalzes. Bevorzugte Cäsiumsalze sind dabei Verbindun-
65 gsmäßen. Bevorzugte Cäsiumsalze sind dabei Verbindun-
gen, in denen folgende Anionen eingesetzt werden: F⁻, Cl⁻,
C1O⁻, C1O₃⁻, C1O₄⁻, Br⁻, J⁻, JO₃⁻, CN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻,
HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻,
S₂O₃²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, H₂PO₂⁻,
H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, (OC_nH_{2n+1})⁻,

9
 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

[0062] Besonders bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit n gleich 1 bis 20, gehorcht. Ganz besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

[0063] Die Cäsiumsalze werden in Mengen von 0,01 bis 10 mmol Cäsiumsalz pro kg Lösungsmittelfreier Ansatz eingesetzt. Bevorzugt werden sie in Mengen von 0,05 bis 2 mmol Cäsiumsalz pro kg Lösungsmittelfreier Ansatz verwendet.

[0064] Die Cäsiumsalze können dem Ansatz in fester Form, bevorzugt jedoch in gelöster Form zugesetzt werden. Als Lösemittel sind polare, aprotische Lösemittel oder auch protische Lösemittel geeignet. Besonders geeignet sind neben Wasser auch Alkohole; ganz besonders geeignet sind Polyole, wie sie auch sonst als Bausteine für Polyurethane verwendet werden, wie z. B. Ethan-, Propan- und Butandiole. Die Verwendung der Cäsiumsalze erlaubt es, die Polyaddition unter den üblichen Bedingungen zu führen.

[0065] Als Polymerisationsapparate zur Durchführung der Polyaddition kommen Rührkessel in Betracht, insbesondere dann, wenn durch Mitverwendung von Lösungsmitteln für eine niedrige Viskosität und eine gute Wärmeabfuhr gesorgt ist.

[0066] Bevorzugte Lösungsmittel sind mit Wasser unbegrenzt mischbar, weisen einen Siedepunkt bei Normaldruck von 40 bis 100°C auf und reagieren nicht oder nur langsam mit den Monomeren.

[0067] Meistens werden die Dispersionen nach einem der folgenden Verfahren hergestellt:

[0068] Nach dem "Acetonverfahren" wird in einem mit Wasser mischbaren und bei Normaldruck unter 100°C siedenden Lösungsmittel aus den Komponenten (a) bis (c) ein ionisches Polyurethan hergestellt. Es wird soviel Wasser zugegeben, bis sich eine Dispersion bildet, in der Wasser die kohärente Phase darstellt.

[0069] Das "Prepolymer-Mischverfahren" unterscheidet sich vom Acetonverfahren darin, daß nicht ein ausreagiertes (potentiell) ionisches Polyurethan, sondern zunächst ein Prepolymer hergestellt wird, das Isocyanat-Gruppen trägt. Die Komponenten werden hierbei so gewählt, daß das definitionsgemäße Verhältnis A : B größer 1,0 bis 3, bevorzugt 1,05 bis 1,5 beträgt. Das Prepolymer wird zuerst in Wasser dispergiert und anschließend gegebenenfalls durch Reaktion der Isocyanat-Gruppen mit Aminen, die mehr als 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, vernetzt oder mit Aminen, die 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, kettenverlängert. Eine Kettenverlängerung findet auch dann statt, wenn kein Amin zugesetzt wird. In diesem Fall werden Isocyanatgruppen zu Aminogruppen hydrolysiert, die mit noch verbliebenen Isocyanatgruppen der Prepolymere unter Kettenverlängerung abreagieren.

[0070] Üblicherweise wird, falls bei der Herstellung des Polyurethans ein Lösungsmittel mitverwendet wurde, der größte Teil des Lösungsmittels aus der Dispersion entfernt, beispielsweise durch Destillation bei vermindertem Druck. Bevorzugt weisen die Dispersionen einen Lösungsmittelgehalt von weniger als 10 Gew.-% auf und sind besonders bevorzugt frei von Lösungsmitteln.

[0071] Die Dispersionen haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und eine Viskosität von 10 bis 500 mPas (ge-

messen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹).

[0072] Hydrophobe Hilfsmittel, die unter Umständen nur schwierig homogen in der fertigen Dispersion zu verteilen sind wie beispielsweise Phenol-Kondensationsharze aus Aldehyden und Phenol bzw. Phenolderivaten oder Epoxidharze und weitere z. B. in der DE-A 39 03 538, 43 09 079 und 40 24 567 genannten Polymere, die in Polyurethandispersionen beispielsweise als Haftungsverbesserer dienen, können nach den in den beiden oben genannten Schriften beschriebenen Methoden dem Polyurethan oder dem Prepolymeren bereits vor der Dispergierung zugesetzt werden.

[0073] Die Polyurethan-Dispersionen können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Treibmittel, Entschäumer, Emulgatoren, Verdickungsmittel und Thixotropiermittel, Farbstoffe und Pigmente enthalten.

[0074] Die erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich zur Beschichtung von Gegenständen aus Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz, indem man sie nach den allgemein üblichen Verfahren, also z. B. durch Sprühen oder Rakeln in Form eines Films auf diese Gegenstände aufträgt und die Dispersion trocknet.

[0075] Insbesondere sind die Dispersionen zur Beschichtung von Gegenständen aus Kunststoff, Papier, Textil oder Leder geeignet, wenn man zuvor die Dispersion nach bekannten Verfahren zu einem Schaum aufschlägt und mit diesem beschichtet.

[0076] Die wässrigen Dispersionen eignen sich vor allem für die Herstellung von Zubereitungen, wie sie in der DE-A 196 05 311 beschrieben sind. Diese Zubereitungen werden nach der Lehre der DE-A 196 05 311 für die Beschichtung von Textilien oder Vliesen eingesetzt. Diese Materialien werden durch diese Behandlung flammtest, wasserdicht gegenüber flüssigem Wasser und wasserdampfdurchlässig.

[0077] Zur Herstellung der beschichteten Textilien oder Vliese werden die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen nach üblichen Verfahren auf die textilen Trägermaterialien aufgetragen, z. B. durch rakeln oder streichen, das beschichtete Trägermaterial anschließend getrocknet.

[0078] Bevorzugt wird dabei auf folgende Weise vorgegangen:

Die wässrige Dispersion wird in Schaumform auf das Trägermaterial aufgetragen, da dadurch die Dampfdurchlässigkeit erheblich verbessert wird. Hierzu wird die Dispersion nach Zusatz des Schaumstabilisators und gegebenenfalls von Verdickungsmittel und weiterer Zusatzstoffe wie Flammenschutzmitteln mechanisch aufgeschäumt. Dies kann in einem Schaummixgerät unter Eintrag hoher Scherkräfte erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, in einem Schaumgenerator durch Einblasen von Druckluft aufzuschäumen. Vorzugsweise wird mittels eines Schaumgenerators aufgeschäumt.

[0079] Das geschäumte Beschichtungsmittel wird dann mit üblichen Beschichtungseinrichtungen, beispielsweise einem Streichraker oder anderen Schaumauftragungsgeräten, auf das Trägermaterial aufgetragen. Die Auftragung kann ein- oder beidseitig erfolgen; vorzugsweise erfolgt sie einseitig. Die Auftragsmenge pro Seite beträgt von 20 bis 150 g/m², insbesondere 50 bis 90 g/m².

[0080] Bei Mengen unterhalb 20 g/m² erhält man zwar guten Dampfdurchlaß bei niedrigen Kosten, aber schlechte Wasserdichtigkeit. Bei Mengen oberhalb 150 g/m² treten beim Trocknen Rißbildungen auf.

[0081] Gegenstände aus Metall, Kunststoff, Papier, Leder oder Holz lassen sich ebenfalls mit anderen Gegenständen, vorzugsweise den vorgenannten Gegenständen, verkleben, indem man die erfindungsgemäße wässrige Dispersion in Form eines Films auf einem dieser Gegenstände aufträgt

11

und ihn vor oder nach dem Trocknen des Films mit einem anderen Gegenstand zusammenfügt.

[0082] Gegenstände aus Textil, Leder oder Papier lassen sich mit den erfindungsgemäßen Dispersionen imprägnieren, indem man diese Gegenstände mit der wässrigen Dispersion tränkt und anschließend trocknet.

[0083] Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen sind unter Verwendung nicht toxischer Katalysatoren erhältlich, wodurch sich das ebenfalls erfindungsgemäße Herstellungsverfahren leichter durchführen läßt. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen zeichnen sich ferner u. a. dadurch aus, daß sie ein Polyurethan enthalten, welches keine unerwünschten Verzweigungen der Polymerkette aufweist, da die erfindungsgemäß eingesetzten Cäsiumsalze keine Albenreaktionen, welche zur Bildung von unerwünschten Alphanat-, Isocyanurat-, oder Carbodiimidgruppen führen, katalysieren. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen eignen sich insbesondere zur Beschichtung von Textilien oder Leder.

Experimenteller Teil

Beispiel

[0084] 800,0 g (0,40 mol) eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol-1,6 der OH-Zahl 56, 34,0 g (0,0099 mol) eines Butanol-gestarteten Polyethylenoxids der OH-Zahl 15 und 0,58 g einer Lösung von 1 g Cäsium-Acetat in 9 g Butandiol-1,4 wurden in einem Rührkolben vorgelegt und auf 70°C gebracht. Dazu wurden 1160 g Aceton verdünnt, auf 50°C gekühlt und der NCO-Gehalt zu 0,99 Gew.-% bestimmt (berechnet: 0,91 Gew.-%). 10 min nach der Zugabe von 44,6 g einer 50%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der 2-Aminoethyl-2-aminoethansulfonsäure wurde mit 1200 g Wasser dispergiert und dann mit 7,8 g DETA und 3,6 g IPDA in 100 g Wasser kettenverlängert. Nach Destillation des Acetons enthielt man eine feinteilige Dispersion mit ca. 40% Festgehalt.

Vergleichsbeispiel

[0085] Das Beispiel wurde wiederholt, jedoch ohne Zugabe der Cäsium-Acetat-Lösung. Nach 260 min Rühren bei 100°C wurde ein NCO-Gehalt von 1,15 Gew.-% bestimmt. 10 min nach der Zugabe von 44,6 g einer 50%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der 2-Aminoethyl-2-aminoethansulfonsäure wurde mit 1200 g Wasser dispergiert und dann mit 7,8 g DETA und 3,6 g IPDA in 100 g Wasser kettenverlängert. Nach Destillation des Acetons erhielt man eine feinteilige Dispersion mit ca. 40% Festgehalt.

Abkürzungen

HMDI Di(isocyanatocyclohexyl)methan
IPDI Isophorondiisocyanat
DETA Diethylentriamin
IPDA Isophorondiisamin

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan, aufgebaut aus
 - a) Diisocyanaten,
 - b) Diolen, von denen b₁) 10 bis 100 mol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von

500 bis 5000 aufweisen, und
b₂) 0 bis 90 mol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell dispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt,

erhältlich durch Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d), und e) in Anwesenheit eines Cäsiumsalzes.

2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, wobei als Diisocyanate (a) 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), Tetramethylxylen-diisocyanat (TMXDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI) sowie Bis(-4-isocyanatocyclohexyl)methan (HMDI) verwendet werden.
3. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei es sich bei den Diolen (b₁) um Polyesterdiol, Polyetherdiol oder Gemische daraus handelt.
4. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei als Diol (b₂) Diol mit 2 bis 12 C-Atomen eingesetzt werden.
5. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei als Monomere (c) die 2-Aminoethyl-2-aminoethansulfonsäure oder die 2-Aminoethyl-2-aminoethancarbonsäure sowie deren entsprechende Alkalisalze verwendet werden.
6. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) bei Temperaturen von 20 bis 180°C und mittleren Reaktionszeiten von 1,5 bis 20 Stunden erfolgt.
7. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Umsetzung der Monomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) in Anwesenheit eines Cäsiumcarboxylats erfolgt.
8. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan, aufgebaut aus

a) Diisocyanaten,
b) Diolen, von denen b₁) 10 bis 100 mol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
b₂) 0 bis 90 mol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasser-

13

dispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren
(a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich
um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder
sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen
handelt und

e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d)
verschiedenen einwertigen Verbindungen mit ei-
ner reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine al-
koholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder se-
kundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe
handelt,

dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Mo-
nomere a), b), c) sowie gegebenenfalls d) und e) in An-
wesenheit eines Cäsiumsalzes erfolgt.

9. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus
Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz, da-
durch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Disper-
sion nach den Ansprüchen 1 bis 7 in Form eines Films
auf diese Gegenstände aufträgt und die Dispersion
trocknet.

10. Verfahren zur Verklebung von Gegenständen aus
Metall, Kunststoff, Papier, Textil, Leder oder Holz, da-
durch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Disper-
sion nach den Ansprüchen 1 bis 7 in Form eines Films
auf einem dieser Gegenstände aufträgt und ihn vor oder
nach dem Trocknen des Films mit einem anderen Ge-
genstand zusammenfügt.

11. Verfahren zur Imprägnierung von Gegenständen
aus Textil, Leder oder Papier, dadurch gekennzeichnet,
daß man diese Gegenstände mit der wässrigen Disper-
sion nach den Ansprüchen 1 bis 7 trinkt und anschlie-
ßend trocknet.

12. Gegenstände, die mit der wässrigen Dispersion
nach den Ansprüchen 1 bis 7 beschichtet, verklebt oder
imprägniert sind.

13. Verwendung der wäßrigen Dispersionen gemäß
den Ansprüchen 1 bis 7 als hydrolysefeste Beschich-
tung für Gegenstände aus Metall, Kunststoff, Papier,
Textil, Leder oder Holz.

45

50

55

60

65